

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 56138125
PUBLICATION DATE : 28-10-81

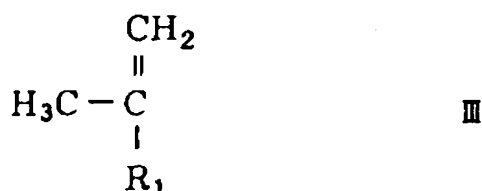
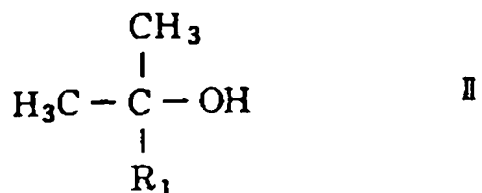
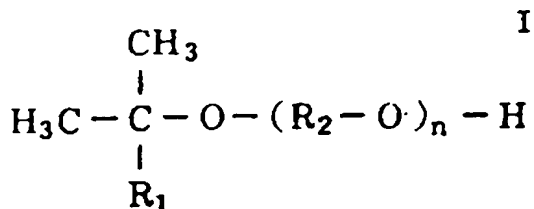
APPLICATION DATE : 28-03-80
APPLICATION NUMBER : 55040646

APPLICANT : COSMO CO LTD;

INVENTOR : WAKUI MASAHIRO;

INT.CL. : C07C 1/20 B01J 31/10 C07C 11/02
C07C 29/10 C07C 31/02 C07C 31/20

TITLE : CONVERSION OF GLYCOL
MONO-TERT-ALKYL ETHER



ABSTRACT : PURPOSE: To prepare a high purity tert-alcohol and isoolefin, by treating a glycol mono-tert-alkyl ether with water in the presence of a strongly acidic cation exchange resin under specific reaction conditions.

CONSTITUTION: A glycol mono-tert-alkyl ether of formula I [R_1 is methyl, ethyl or propyl; R_2 is 2~14C alkylene; (n) is an integer of 1~10; the carbon number of $-(\text{R}_2-\text{O})_n$ is 2~30] is treated with water to obtain a tert-alcohol of formula II and an isoolefin of formula III. The reaction is carried out in the presence of a strongly acidic cation exchange resin as a catalyst, at 20~140°C, pref. 30~100°C, under an absolute pressure of 1~70kg/cm², pref. 1~20kg/cm². The molar ratio of water to the compound of formula I is (0.05~40) to 1. There is essentially no by-production of isoolefin oligomers, and no by-production of sec-alcohols.

COPYRIGHT: (C)1981,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56-138125

⑪ Int. Cl.³
C 07 C 1/20
B 01 J 31/10
C 07 C 11/02
29/10
31/02
31/20

識別記号

庁内整理番号

7248-4H
7059-4G

⑬ 公開 昭和56年(1981)10月28日

発明の数 1
審査請求 未請求

6742-4H

6742-4H

(全 8 頁)

⑭ グリコールモノ第3級アルキルエーテルの変換方法

埼玉県北葛飾郡幸手町権現堂11
34-2

⑮ 特 願 昭55-40646
⑯ 出 願 昭55(1980)3月28日
⑰ 発 明 者 俵欣也
草加市花栗町902
⑱ 発 明 者 上山宏輝
草加市花栗町732
⑲ 発 明 者 中静茂徳

⑳ 発 明 者 金子隆司
草加市花栗町902
㉑ 発 明 者 涌井正浩
草加市花栗町902
㉒ 出 願 人 丸善石油株式会社
大阪市南区長堀橋筋1丁目3番
地
㉓ 代 理 人 安田脩之助

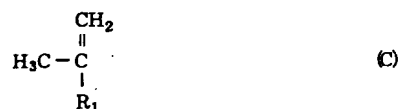
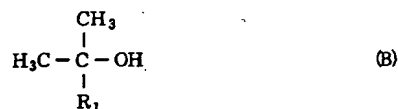
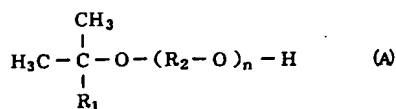
明 細 書

1. 発明の名称

グリコールモノ第3級アルキルエーテルの変換方法

2. 特許請求の範囲

構造式(A)に示すグリコールモノ第3級アルキルエーテルと水とを強酸性陽イオン交換樹脂触媒の存在下、温度20～140℃、圧力1～70% (絶対圧)、水：構造式(A)のグリコールモノ第3級アルキルエーテルのモル比0.05：1～4.0：1の条件で反応させて、構造式(B)に示す第3級アルコールおよび/または構造式(C)に示すイソオレフィンに転化させることを特徴とする、水によるグリコールモノ第3級アルキルエーテルの変換方法。



(ここでR₁はメチル基、エチル基またはプロピル基を表わし、nは1～10の整数を表わす。R₂は炭素数2～14のアルキレン基を表わすが、基-(R₂-O)_nの炭素数は2～30である。)

3. 発明の詳細な説明

本発明は、グリコールモノ第3級アルキルエーテル(以下MAEと略称する場合もある)の変換方法、さらに詳しくは、MAEを水で処理することにより、第3級アルコールおよび(または)イソオレフィンに変換させる方法に関する。

MAEは、一般にイソオレフィンとグリコールとの反応により製造され、溶剤として広く利用される化合物であるが、本発明の方法により、このMAEから誘導される第3級アルコールも、

一般的に溶剤、添加剤、化学合成原料あるいは、その他の用途において有用な化合物であることは周知の通りであり、また、イソオレフィンについても同様である。

従来、第3級アルコールの製造法としては、イソオレフィンの硫酸化、加水分解による方法およびイソオレフィンの直接水和による方法などが公知であり、またイソオレフィンの製造法としては第3級アルキルエーテルの酸分解による方法などが公知である。しかしながら、従来MAEを水で処理することにより第3級アルコールおよび(または)イソオレフィンに変換する方法については報告がない。

ジアルキルエーテルのようなエーテル類を硫酸、塩酸、低分子量有機スルホン酸(例えばベンゼンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸)などの存在下で水と反応させアルコール類を得ることは公知であるが、MAEにこのような方法を適用すると生成物は第3級アルコールおよびイソオレフィンの他に、イソオレフィンの二量

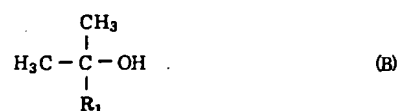
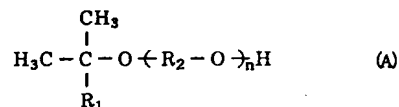
化物や三量化物などのイソオレフィンのオリゴマーが相当量生成する。これらの生成混合物から工業的に蒸留などの手段で第3級アルコールを取得する場合、イソオレフィンのオリゴマーが存在すると、これらの目的生成物の収率が低下するうえに、分離手段が複雑になり、また第3級アルコール中に該オリゴマーが不純物として混入するなどの欠点がある。

さらに前記したイソオレフィンの硫酸化、加水分解による方法、イソオレフィンの直接水和による方法など従来の第3級アルコール製造法においては、イソオレフィン源として實際上混合オレフィン留分を使用せざるを得ないため、混合オレフィン留分中に含まれる他のオレフィンが一部反応して第2級アルコールが副生し、目的とする第3級アルコールとして高純度のものを得ることが難しいという問題点があった。

本発明者らは、MAEの変換について種々検討した結果、MAEを水で分解して第3級アルコールおよび/またはイソオレフィンに転化する方

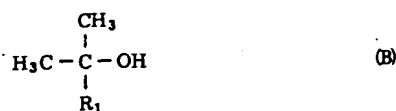
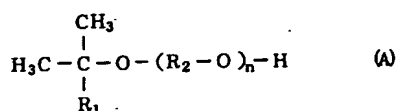
法において、強酸性陽イオン交換樹脂を触媒に用い、さらに反応条件を選択することにより、第3級アルコールおよび/またはイソオレフィンが生成し、イソオレフィンの二量体、三量体など望ましくない副生成物であるイソオレフィンのオリゴマーは実質的に副生しないこと、また第2級アルコールの副生がなく高純度の第3級アルコールが得られることを見出し、本発明を完成した。

すなわち本発明の要旨は、構造式(A)に示すグリコールモノ第3級アルキルエーテルと水とを強酸性陽イオン交換樹脂触媒の存在下、温度20～140℃、圧力1～70 atm(絶対圧)、水：構造式(A)のグリコールモノ第3級アルキルエーテルのモル比0.05：1～40：1の条件で反応させて、構造式(B)に示す第3級アルコールおよび/または構造式(C)に示すイソオレフィンに転化させることを特徴とする、水によるグリコールモノ第3級アルキルエーテルの変換方法に存する。



(上式中R₁はメチル基、エチル基またはプロピル基を表わし、nは1～10の整数を表わす。R₂は炭素数2～14のアルキレン基を表わすが、基-R₂-O-_nの炭素数は2～30である。)

本発明において、MAEは下記構造式(A)のものであり、第3級アルコールは構造式(B)、イソオレフィン(第3級炭素に二重結合を有する炭化水素。第3級オレフィンに同じ。)は構造式(C)のものである。



(上式中、 R_1 はメチル基、エチル基、又はプロピル基を表わす。 R_2 は炭素数 2 ~ 14 のアルキレン基を表わすが、基 $-(\text{R}_2-\text{O})_n-$ の炭素数は 2 ~ 30 である。 n は 1 ~ 10 の整数を表わす。)

上記式(A)のMAEにおいて、 R_1 はメチル、エチルまたはプロピル基であり、アルキレン基 R_2 は炭素数が 2 ~ 14、好ましくは 2 ~ 8 であり、その例としてはエチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレン、ヘキシレン基等が挙げられる。さらに、 n は 1 ~ 10 の整数、好ましくは 1 ~ 3 の整数であり、MAE の全炭素数は 6 ~ 36、

2,3-ブタンジオールモノターシャリーブチルエーテル、ヘキシレングリコールモノターシャリーブチルエーテル、1,12-ドデカンジオールモノターシャリーブチルエーテル等が挙げられる。また、第3級アルコールの例としては、それぞれ対応するアルコール、すなわち第3級ブチルアルコール、1,1-ジメチルプロパノール、1,1,2-トリメチルプロパノール、1,1-ジメチルブタノールが挙げられ、イソオレフィンの例としては、それぞれ対応するオレフィン、すなわちイソブチレン、イソアミレン、イソヘキシレンが挙げられる。本発明に用いられるMAEとしては、いかなる方法で製造されたものでも差し支えなく、MAEの製法の一例としては、前記の構造式(C)で表わされるイソオレフィンと構造式 $\text{HO}-(\text{R}_2\text{O})_n\text{H}$ (R_2 、 n は、それぞれ前記したアルキレン基および 1 ~ 10 の整数を表わす。) で表わされるグリコールとを酸触媒の存在下で反応させる方法等が挙げられる。

MAEを処理する水としては、イオン交換水、蒸

好ましくは 6 ~ 12 である。基 $-(\text{R}_2-\text{O})_n-$ の炭素数が 30 をこえるMAEは反応速度が遅くなる。MAEの例としてはエチレングリコールモノターシャリーブチルエーテル、ジエチレングリコールモノターシャリーブチルエーテル、トリエチレングリコールモノターシャリーブチルエーテル、ポリエチレングリコール ($n = 4 \sim 10$) のモノターシャリーブチルエーテル、プロピレングリコールモノターシャリーブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノターシャリーブチルエーテル、ポリプロピレングリコール ($n = 3 \sim 10$) のモノターシャリーブチルエーテル、1,4-ブタンジオールのモノターシャリーブチルエーテル、エチレングリコールモノ(1,1-ジメチルプロピル)エーテル、ジエチレングリコールモノ(1,1-ジメチルプロピル)エーテル、プロピレングリコールモノ(1,1-ジメチルプロピル)エーテル、エチレングリコールモノ(1,1,2-トリメチルプロピル)エーテル、エチレングリコールモノ(1,1-ジメチルブチル)エーテル、

留水などのような金属イオンの含有率が少ないものが好ましいが、酸触媒に悪影響を与える成分を含んでいなければいかなる水でもよい。

本発明における強酸性陽イオン交換樹脂触媒としては、スチレンスルホン酸型陽イオン交換樹脂(スチレンとジビニルベンゼン等の多不飽和化合物との共重合体をスルホン化したもの)、フェノールスルホン酸型陽イオン交換樹脂(フェノールスルホン酸をホルムアルデヒドと縮合させたもの)、スルホン化石炭、スルホン化アスファルト、フツ素樹脂にスルホン酸基を結合したスルホン酸型陽イオン交換樹脂(例えばデュボン社製ナフィオン等)などのスルホン酸基を有するものが使用できる。これら陽イオン交換樹脂の物理構造はゲル型のもの、マクロポーラス型のものいずれも本発明の目的に適合する。上記強酸性陽イオン交換樹脂をMAEの加水分解反応の触媒として使用すると、硫酸や低分子量のスルホン酸(例えばパラトルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸など)、クロル酢酸、

塩酸などを用いた場合に比べ、イソオレフィンの二量体、三量体の生成が実質的になくなる。また、このような強酸性陽イオン交換樹脂を用いると、生成物との分離の容易さ、装置腐食が少ない、第3級アルコールの生成速度が速いなどの利点も有する。

本発明方法においてはMAEを水と反応させる際、触媒として強酸性陽イオン交換樹脂を使用することに加え、原料の使用割合、反応温度、反応圧力の条件を特定の範囲としなければならない。すなわち水：MAEのモル比は約0.05：1～40：1、好ましくは約0.5：1～20：1である。水の使用量が少なすぎるとイソオレフィンのオリゴマーがかなり生成するし、MAEの転化率も低くなる。水の使用量が多すぎると装置容量が過大となる。反応温度は約20～140℃、好ましくは約30～100℃である。反応温度が低すぎると反応速度が遅く、また高すぎるとイソオレフィンのオリゴマーが相当量生成し、触媒が熱によって損傷をうける。反応圧力

は約1～70 atm、好ましくは約1～20 atmである。反応圧力が低すぎると反応温度を望む値に保てないし、また圧力が高すぎると装置費が高くなる。

また、使用する触媒として強酸性陽イオン交換樹脂の量は、特に限定されないが、回分式で反応を行なう場合には、触媒量は原料のMAEと水の合計に対して約0.1～50重量％、特に1～30重量％の範囲が好ましい。反応時間は、回分式においては約10秒～50時間、特に約1分～10時間の範囲が好ましい。また、流通式においては液空間速度が約0.05～20 hr⁻¹、特に0.1～10 hr⁻¹の範囲であることが好ましい。線速度は特に限定されないが、通常約20 cm/hr～10 m/hrが好ましい。また、反応は気相でも実施可能であるが、液相で行なうのが好ましい。

また、本発明の方法を実施するに当たり、反応の形式は回分式、攪拌型回分式、攪拌型連続式、固定床連続流通式のいずれの方法によって

もよいが、生成物との分離の点などから通常固定床流通式が好ましく用いられる。回分式では通常原料の補給なしに反応を行なうが、攪拌型回分式、攪拌型連続式においてはMAEと水あるいはいずれか一方のみを反応の進行と共に反応系へ逐次供給してもよい。また、固定床連続流通式においては反応塔の上端もしくは下端から並流もしくは向流で原料を供給することができるが、さらに反応塔の側部からも供給することもできる。

本発明の方法の反応を実施するに当たり、必要に応じて、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ヘキサノール、オクタノール等のアルコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等のグリコールモノアルキルエーテル類、フェノール、クレゾール等のフェノール類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、酢酸メチル、酢酸エチル

等のエステル類、ジメチルホルムアミド、ジエチルホルムアミド等のホルムアミド類、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド等のスルホキシド類のような極性溶剤、および一般に知られている界面活性剤（非イオン系界面活性剤が好ましい。例えば、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテルなど。）等を反応系に添加しても何ら差し支えない。特にMAEの種類によっては、例えばトリエチレングリコールモノターシャリーブチルエーテルのように、MAEの水に対する溶解度が小さく、水とMAEの混合物が二層を形成するような場合には、両者の混合度を高め、反応速度を高める目的において、上記の極性溶媒や界面活性剤等を反応系に添加することが好ましい場合がある。極性溶媒あるいは界面活性剤を添加する場合、添加量は特に限定されないが、極性溶媒はMAEに対して約0.01～10重量倍、界面活性剤はMAEに対して約0.1～30重量％、特に約0.5～10重量％が好ましい。

上記の反応条件において、MAEは水と反応して第3級アルコールに変換され、この第3級アルコールの一部はさらに分解してイソオレフィンに変換される。また、MAEの一部も同時に分解してイソオレフィンに変換される。さらに、これらの反応の際に、式 $\text{HO}-\text{R}_2\text{O}-\text{H}$ （式中 R_2 、 n は前記に同じ）のグリコール、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキシレングリコール、1,12-ドデカンジオール等も生じる。また上記反応条件内で種々条件を変えることにより第3級アルコール、イソオレフィンの生成比を変えることが可能である。すなわち第3級アルコールは反応温度20～140℃、反応圧力約1～70%で、水：MAEのモル比約0.1：1～40：1のように水の使用量が多いときに比較的多く生成する。他方イソオレフィンは反応温度約50～140℃、または反応圧力約1～40%、または水：MAEのモル比約0.05：1～10：1

その中に含まれる他のオレフィンが一部反応して第2級アルコールが副生し、第3級アルコールの純度を低下させるため、その純度を上げるための第2級アルコールの分離工程が必要となるが、本発明の方法によれば第2級アルコールの副生は全くない。また、イソオレフィンを水和する従来の第3級アルコールの製造法においてはイソオレフィンのオリゴマーがかなり副生する欠点を有するが、本発明の方法においてはイソオレフィンオリゴマーの副生は実質的にない。さらに、本発明によれば、反応条件を選択することにより高純度のイソオレフィンを製造することも可能である。

以下に、実施例を挙げて本発明の方法を具体的に説明する。

実施例1～3

攪拌機を備えた内容積300mlのオートクレーブにマクロポラス型の強酸性陽イオン交換樹脂アンバーリスト15を9.1g、エチレングリコールモノターシャリーブチルエーテル（以

のように温度が高いとき、反応圧力が低いとき、または水の使用量が少ないときに比較的多く生成する。

このようにして得られた反応混合物の分離精製は蒸留、抽出、抽出蒸留、共沸蒸留等の通常の方法により適宜行なうことができる。

本発明に従ってMAEを強酸性陽イオン交換樹脂の存在下に水と反応させると、MAEは分解して第3級アルコールとイソオレフィンが生成し、イソオレフィンのオリゴマーは実質的に生成しない。したがって、この生成物から蒸留などの手段で容易に高純度の第3級アルコールおよびイソオレフィンが得られるなどの利点が見いだされた。

本発明の方法は、実質的にイソオレフィンのオリゴマーを副生することなく、MAEを必要に応じて第3級アルコールおよび（または）イソオレフィンに変換し得るものである。従来の第3級アルコールの製造法においては、イソオレフィン源として混合オレフィン留分を用いると

下MBEと略称する場合もある）50.3gおよび、水26.1gを入れ、さらに窒素ガスを封入して、実施例1では75℃で30分、実施例2では75℃で1時間、実施例3では130℃で6分反応を行なった。反応時の圧力は、実施例1、2では、3.1%、実施例3では15%である。反応生成物の分析結果を表1に示す。

表 1

実施例		1	2	3
反応温度(℃)		75	75	130
反応時間(hr)		0.5	1.0	0.2
生成物(g)	イソブチレン	0.1	0.2	11.7
	ジイソブチレン	0	0	0
	DBE ※1	0.8	0.7	0.2
	MBE ※2	23.6	6.7	4.1
	TBA ※3	16.0	26.4	13.5
	EG ※4	13.8	22.7	24.1
水		22.1	19.7	22.8
MBE転化率(%)		53.1	86.7	91.8

(注) ※1 エチレングリコールジターシャリーブチルエーテル
 ※2 エチレングリコールモノターシャリーブチルエーテル
 ※3 ターシャリーブチルアルコール
 ※4 エチレングリコール

表1の結果によると、MBEは主としてターシャリーブチルアルコールおよびイソブチレンに転化し、また、微量のエチレングリコールジターシャリーブチルエーテルが生成している。

実施例1、2、3いずれもイソブチレンオリゴマーは実質的に生成せず、回収したイソブチレンの純度は99容量%以上の非常に高純度のものが得られた。

実施例4～6

実施例1と同様の反応器にMBE50.3gおよび水26.1gを入れ、触媒として実施例4ではマクロポラス型強酸性陽イオン交換樹脂アンバーライト-200Hを10.1g、実施例5ではフッ素樹脂にスルホン酸基が結合したスルホン酸型強酸性イオン交換樹脂(デュボン社製ナフィオン)30.0g、実施例6ではゲル型強酸性陽イオン交換樹脂ダウエックス50W-X12を9.1g入れてさらに窒素ガスを封入して、それぞれ温度75℃、圧力3.0MPaで30分反応を行なった。反応生成物の分析結果を表2に示す。

ブチルエーテル50.5g、実施例8ではプロピレングリコールモノターシャリーブチルエーテル50.5g、実施例9ではエチレングリコールモノターシャリーベンチルエーテル50.5gを入れ、窒素ガスを封入して、それぞれ温度75℃、圧力3.3MPaで30分反応を行なった。

反応生成物を分析した結果、実施例7では、イソブチレン0.3g、トリエチレングリコールジターシャリーブチルエーテル0.3g、トリエチレングリコールモノターシャリーブチルエーテル41.6g、ターシャリーブチルアルコール2.7g、トリエチレングリコール6.3g、水24.8gから成る混合物、実施例8では、イソブチレン0.5g、プロピレングリコールジターシャリーブチルエーテル0.2g、プロピレングリコールモノターシャリーブチルエーテル35.5g、ターシャリーブチルアルコール7.6g、プロピレングリコール8.6g、水23.6gから成る混合物、実施例9ではイソペンテン0.2g、エチレングリコールジターシャリーベンチルエ

表2の結果によると、いずれの場合もイソブチレンオリゴマーの生成は全く見られず、得られたイソブチレンは99容量%以上の非常に高純度のものであった。

表 2

実 施 例		4	5	6
反応温度(℃)		75	75	75
反応時間(hr)		0.5	0.5	0.5
生 成 物 (g)	イソブチレン	0.2	0.1	0.1
	ジイソブチレン	0	0	0
	DBE	1.1	0.5	0.5
	MBE	19.3	24.9	25.4
	TBA	18.2	15.3	15.0
	EG	15.9	13.2	12.9
水		21.7	22.4	22.5
MBEの転化率(%)		61.6	50.5	49.5

実施例7～9

実施例1と同様の反応器にマクロポラス型強酸性陽イオン交換樹脂アンバーリスト15を7.3g、水25.5gを入れ、さらに実施例7では、トリエチレングリコールモノターシャリー

エーテル0.4g、エチレングリコールモノターシャリーベンチルエーテル40.4g、ターシャリーベンチルアルコール6.2g、エチレングリコール4.7g、水24.1gから成る混合物であり、グリコールモノ第3級アルキルエーテルの転化率は、実施例7、8、9のそれぞれにおいて17.6%、29.7%、20.0%であった。

以上の結果によると、グリコールモノ第3級アルキルエーテル類は水と反応して対応する第3級アルコールおよびイソオレフィンに転化し、イソオレフィンオリゴマーの生成は認められない。また得られたイソオレフインは純度99容量%以上の非常に高純度のものであった。

実施例10

内径12.7mm、長さ1mのステンレス製反応管にマクロポラス型強酸性陽イオン交換樹脂アンバーリスト15を127cc充填し、MBE50.5重量部と水25.1重量部から成る混合物を1時間当り226.4gの流量で反応器に流通させ、温度75℃で反応を行なった。

また、この時の反応圧力は5 ㎪、液空間速度は 1.9 hr^{-1} である。反応生成物を分析した結果1時間当りイソブチレン0.3 ㍑、エチレングリコールジターシャリーブチルエーテル3.2 ㍑、エチレングリコールモノターシャリーブチルエーテル2.9.7 ㍑、ターシャリーブチルアルコール7.2.9 ㍑、エチレングリコール6.2.7 ㍑、水5.7.6 ㍑から成る混合物が得られた。また、イソブチレンオリゴマーの生成は全く認められず、得られたイソブチレンの純度は99容量%以上の非常に高純度のものであった。この時のMBEの転化率は80.4%であった。

実施例 1 1

実施例 1 と同様の反応器に、マクロポラス型強酸性陽イオン交換樹脂アンバーリスト 15 を7.3 ㍑、水25.5 ㍑およびヘキシレングリコールモノ(1,1-ジメチルプロピル)エーテル50.5 ㍑を入れ、さらに窒素ガスを封入して温度75℃、圧力3.0 ㎪で30分反応を行なった。反応生成物を分析した結果、イソペンテン0.2

イソブチレンの純度は99容量%以上で、またイソブチレンオリゴマーの生成は全くなかった。

実施例 1 3

実施例 1 と同様の反応器にポリエチレングライコールモノターシャリーブチルエーテル(平均分子量約450、 $n = \text{約} 7 \sim 10$)50.6 ㍑、水20.0 ㍑、さらに触媒としてマクロポラス型強酸性陽イオン交換樹脂アンバーリスト 15 を12.5 ㍑入れ温度75℃、圧力3.0 ㎪で4時間反応を行なった。生成物を分析したところ、イソブチレン0.3 ㍑、ポリエチレングライコールジターシャリーブチルエーテル0.5 ㍑、ポリエチレングライコールモノターシャリーブチルエーテル42.3 ㍑、第3級ブチルアルコール0.7 ㍑、ポリエチレングライコール7.0 ㍑、水19.8 ㍑の混合物であった。イソブチレンの純度は99容量%以上で、またイソブチレンオリゴマーの生成は全くなかった。

実施例 1 4

実施例 1 と同様の反応器にマクロポラス型

㍑、ヘキシレングリコールジ(1,1-ジメチルプロピル)エーテル1.4 ㍑、ヘキシレングリコールモノ(1,1-ジメチルプロピル)エーテル34.3 ㍑、第3級ペンチルアルコール6.6 ㍑、ヘキシレングリコール8.9 ㍑、水24.4 ㍑からなる混合物であった。また、イソペンテンオリゴマーの生成は全く認められなかった。

実施例 1 2

実施例 1 と同様の反応器に1,12-ドデカンジオールモノターシャリーブチルエーテル50.6 ㍑、水20.0 ㍑、および触媒としてマクロポラス型強酸性陽イオン交換樹脂アンバーリスト 15 を12.5 ㍑入れ温度75℃、圧力3.0 ㎪で3時間反応を行なった。生成物を分析したところ、イソブチレン0.1 ㍑、1,12-ドデカンジオールジターシャリーブチルエーテル0.5 ㍑、1,12-ドデカンジオールモノターシャリーブチルエーテル45.1 ㍑、第3級ブチルアルコール1.4 ㍑、1,12-ドデカンジオール3.8 ㍑、水19.7 ㍑の混合物であった。

強酸性陽イオン交換樹脂アンバーリスト 15 を9.0 ㍑、エチレングライコールモノターシャリーブチルエーテル25.0 ㍑および水13.0 ㍑を入れ、温度20℃、圧力1.1 ㎪で19時間反応を行なった。反応生成物を分析した結果、イソブチレン0.1 ㍑、エチレングライコールジターシャリーブチルエーテル0.1 ㍑、エチレングライコールモノターシャリーブチルエーテル23.1 ㍑、ターシャリーブチルアルコール0.9 ㍑、エチレングライコール0.9 ㍑、水12.9 ㍑の混合物であった。イソブチレンオリゴマーの生成は全くなかった。

実施例 1 5

攪拌機およびリフラスクス管を備えた内容量300 mlの三つ口ガラスフラスコにマクロポラス型の強酸性陽イオン交換樹脂アンバーリスト 15 を9.0 ㍑、エチレングライコールモノターシャリーブチルエーテル69.7 ㍑および水0.7 ㍑を入れ75℃、1時間大気圧下反応を行なった。

反応生成物の分析を行なったところ、イソブチレン 19.1 g、エチレングライコールジターシャリーブチルエーテル 3.6 g、エチレングライコールモノターシャリーブチルエーテル 21.2 g、ターシャリーブチルアルコール 2.1 g、エチレングライコール 24.2 g、水 0.2 g の混合物であった。

イソブチレンオリゴマーの生成は全くなかった。

また以上の実施例 1～15 ではいずれも反応混合物中に第 2 級アルコールは全くなき、反応混合物から回収した第 3 級アルコールは非常に高純度であった。

比較例 1

実施例 1 と同様の反応器に、96% 硫酸 10 g、MBE 50.3 g、水 26.1 g を入れ、さらに窒素ガスを封入して、温度 75℃、圧力 3.5 ㎏で 1 時間反応を行なった。反応生成物を分析した結果、イソブチレン 2.0 g、ジイソブチレン 13.2 g、トリイソブチレン 0.1 g、エチレン

グリコールジターシャリーブチルエーテル 1.2 g、MBE 6.5 g、ターシャリーブチルアルコール 6.5 g、エチレングリコール 22.4 g、水 24.5 g から成る混合物であった。またこの時の MBE の転化率は 87.1% であった。

比較例 2

実施例 1 と同様の反応器に MBE 50.3 g および水 26.1 g を入れ、さらに触媒としてパラトレンスルホン酸 10 g を入れ、窒素ガスを封入したのち圧力 3.5 ㎏、温度 75℃ で 30 分反応を行なった。

反応生成物を分析した結果、イソブチレン 1.0 g、ジイソブチレン 6.5 g、トリイソブチレン 0.1 g、エチレングリコールジターシャリーブチルエーテル 0.1 g、MBE 32.6 g、ターシャリーブチルアルコール 12.0 g、エチレングリコール 9.3 g、水 25.8 g から成る混合物であった。また、この時の MBE の転化率は 35.2% であった。

特許出願人 丸善石油株式会社

代理人 安田 脩之助

